30. 8. 2004

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 1 1 NOV 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 8月28日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-304153

[ST. 10/C]:

[JP2003-304153]

出 願 人

Applicant(s):

ローツェ株式会社

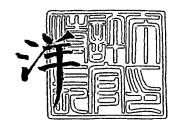
独立行政法人科学技術振興機構

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年10月28日

i) 11]



【書類名】 特許願 【整理番号】 R03011

【あて先】特許庁長官殿【国際特許分類】H01L 21/36

【発明者】

【住所又は居所】 広島県東広島市西条土与丸1丁目2番12-305号

【氏名】 坂上 弘之

【発明者】

【住所又は居所】 広島県東広島市鏡山3丁目10-23 科学技術振興事業団研究

成果活用プラザ広島内

【氏名】 富本 博之

【発明者】

【住所又は居所】 広島県深安郡神辺町字道上1588番地の2 ローツェ株式会社

内

【氏名】 樱井 俊男

【発明者】

【住所又は居所】 広島県東広島市西条中央6丁目26-26エルドラードA番館6

0 1

【氏名】 高萩 隆行

【発明者】

【住所又は居所】 広島県東広島市高屋美が丘8丁目9-3

【氏名】 新宮原 正三

【特許出願人】

【識別番号】 591213232

【氏名又は名称】 ローツェ株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【住所又は居所】 埼玉県川口市本町4-1-8

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代表者】 沖村 憲樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 088352 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 図面 1

 【物件名】
 要約書 1

ページ: 1/E

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

少なくともダイヤモンド微粒子と空隙とを有する膜からなる低誘電率膜において、 前記ダイヤモンド微粒子表面が、水酸基に換えて水酸基より疎水性である一般式—X基を 有することを特徴とする低誘電率膜。

【請求項2】

前記一般式ーX基のXが、水素、フッ素、 $C1\sim C4$ のアルコキシ基、フェノキシ基、o-(m-sctp-) アルキルフェノキシ基(ここでアルキル基は $C1\sim C4$)、OCOR、OCONRR'、OSiR3 [ここでR、R'は、水素、 $C1\sim C4$ のアルキル基、フェニル基、o-(m-sctp-) アルキルフェニル基)からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の低誘電率膜。

【請求項3】

前記一般式-X基のXが、OSiR3(ここでRはC1~C4のアルキル基)であることを特徴とする請求項1または2いずれかに記載の低誘電率膜。

【讀求項4】

請求項1から3いずれかに記載の低誘電膜を少なくとも一つの構成要素として有する電子部品。

【請求項5】

ダイヤモンド微粒子表面上にある活性水酸基と疎水化剤とを反応させることを特徴とする 低誘電率膜の製造方法。

【請求項6】

前記疎水化剤が、ヘキサアルキルジシラザン、トリアルキルモノハロゲンシラン、トリフェニルモノハロゲンシラン、アリール化アルキルモノハロゲンシラン、ジアルキルジハロゲンシラン、トリアルキルモノメトキシシラン、アリール化モノアルコキシアルキルシラン、ジアルキルジメトキシシラン、ジアゾアルキレンからなる群から選ばれる少なくとも1種である事を特徴とする請求項5記載の低誘電率膜の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】低誘電率膜、電子部品及び低誘電率膜の製造方法。

【技術分野】

[0001]

本発明は、絶縁膜として、ダイヤモンド微粒子を堆積したポーラス構造による低誘電率膜と、これを有する高集積度、高速動作型の半導体集積回路素子などの電子部品、並びに低誘電率膜の製造方法に関する。

【背景技術】

[0002]

半導体集積回路素子のうち、特に超LSIデバイスでは、配線の微細化・高集積化に伴い、デバイス中に作られる配線を通る信号の遅延が、消費電力の低下とともに大きな課題となっている。特に高速ロジックデバイスでは、配線の抵抗や分布容量によるRC遅延が最大の課題となっており、中でも分布容量を小さくするために、配線間の絶縁材料に低誘電率の材料を用いることが必要とされている。

[0003]

従来、半導体集積回路内の絶縁膜としては、シリカ膜(SiO2)、酸化タンタル膜(Ta2O5)、酸化アルミニウム膜(Al2O3)、窒化膜(Si3N4)などが使用され、特に多層配線間の絶縁材料として、窒化膜、有機物やフッ素を添加したシリカ膜が低誘電率膜として使用され、或いは、検討されている。また、さらなる低誘電率化のための絶縁膜として、フッ素樹脂、発泡状有機シリカ膜を焼成したシリカ膜、シリカ微粒子を堆積したポーラスシリカ膜などが検討されている。

[0004]

他方、ダイヤモンドは熱伝導度や機械的強度が、他の材料より優れているため、集積度が高く発熱量の多い半導体デバイスの放熱には好適な材料で、近年、研究されている。例えば、特開平6-97671号公報では、スパッタ法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法などの製膜法により、厚さ5μmのダイヤモンド膜を提案している。また、特開平9-263488号公報では、ダイヤモンド微粒子を基板上に散布し、これを核にCVD(化学蒸着堆積)法により炭素を供給してダイヤモンド結晶を成長させる製膜法を提案している。

[0005]

本発明者らは、すでに特開2002-110870号公報に提示したように、ポーラス構造のダイヤモンド微粒子膜によって比誘電率2.72を得た。また、特開平2002-289604号公報では、ダイヤモンド微粒子どうしは結合しないため、膜の強度が低いという課題があり、これを解決するためにヘキサクロロジシロキサン処理によりダイヤモンド微粒子間を架橋結合させて強化する方法を提案し、この処理によっても、同等な比誘電率が得られることを示した。さらに本発明者らは、ダイヤモンド微粒子を精製することにより、比誘電率2.1が得られることを学会で発表している。

[0006]

【特許文献1】特開平6-97671号公報

【特許文献2】特開平9-263488号公報

【特許文献3】特開2002-110870号公報

【特許文献4】特開2002-289604号公報

【非特許文献1】第50回応用物理学関係連合講演会予講集No.2. p913(2003)

[0007]

ここで、従来、低誘電率として知られている材料を次表に列挙する。

材料名

比誘電率

シリカ(プラズマCVD法)

 $4.2 \sim 5.0$

フッ素添加シリカ

3. 7

ダイヤモンド

5.68

ポーラスシリカ 1. $5 \sim 2$. 5 ポーラスダイヤモンド 2. $1 \sim 2$. 7 2 ポリイミド 3. $0 \sim 3$. 5

ポリテトラフルオロエチレン 1.9 気体 1.0

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0008]

前述のように、さらなる集積度の向上のために、フッ素添加シリカの比勝電率3.7を下まわる材料を得るために種々研究がなされている。シリカ膜は、それ自体は電気陰性度の高い酸素と珪素の2種類の元素からなるため、配向分極が残り低誘電率膜としては不十分であることから、発泡あるいは微粒子によるポーラスシリカ膜が検討されている。しかし、これらは機械的強度が不十分で実用化には至っていない。また、フッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレンは、十分な比誘電率を有するものの、半導体製造工程における要求耐熱性300℃から400℃以上という過酷な条件が満たされないため使用することが出来ない。ポリイミドは耐熱性樹脂ではあるが、300℃から400℃以上では炭化してしまい、やはり使用することが出来ない。

[0009]

本発明者らは、前述のように十分な比誘電率と機械的強度の低誘電率膜を得たが、さらに研究を進めると、絶縁破壊電圧及び絶縁抵抗が不十分である事が判明した。その理由は、特開平9-263488号公報に明らかにされているように、ダイヤモンド微粒子が不純物として非晶性炭素やグラファイトを含有しているからである。そのため、粗原料のダイヤモンド微粒子を、濃硫酸や濃硝酸で酸化により不純物を除去しているが、それでも不十分であり、さらに前記酸処理の酸化温度上昇など各種方法を検討してきたが、まだ十分高い電気抵抗値と十分高い絶縁破壊電圧が達成できなかった。

[0010]

このような研究の過程で、本発明者らは、ダイヤモンド微粒子が硝酸で処理されると表面にヒドロキシ基やカルボキシル基を生成し、また硫酸で処理されると、これらに加えてさらにスルホン酸基が生成することを見出した。即ち、これら親水基に親和する水分子と微量に含まれる不純物によってリーク電流をもたらし、絶縁破壊電圧も上がらないと考えられるのである。

【課題を解決するための手段】

[0011]

本発明者らは、前記電気抵抗値を上げる、即ち、リーク電流を低下させることを目的に、鋭意検討した結果、少なくともダイヤモンド微粒子と空隙とを有する低誘電率膜において、このダイヤモンド微粒子表面が、一〇H(ヒドロキシル)基より疎水性である一般式一X基を有することを特徴とする低誘電率膜を開発し、本発明に至った。

[0012]

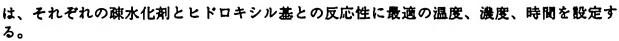
前記一般式-X基のXが、水素、フッ素、 $C1\sim C4$ のアルコキシ基、フェノキシ基、o-(m-s) アルキルフェノキシ基(ここでアルキル基は $C1\sim C4$)、OCOR、OCONRR'、OSiR3 [ここでR、R'は、水素、 $C1\sim C4$ のアルキル基、フェニル基、o-(m-s) アルキルフェニル基〕であることが好ましい。

[0013]

前記一般式-X基の中でさらに耐熱性として好ましい基は、300℃での熱処理条件にもたえることができる、フッ素、OSiR3[ここでR、R'は、水素、C1~C4のアルキル基、フェニル基、o-(m-またはp-)アルキルフェニル基]である。

[0014]

本発明の低誘電率膜を製造する方法は、まず、ダイヤモンド微粒子を水などの溶媒に懸濁させて基板に公知の方法で塗布し乾燥させて膜を生成させ、ガス状態または液体状態で疎水化剤をダイヤモンド微粒子表面上にある活性水酸基と反応させる。この際の反応条件



[0015]

前記一般式-X基のXとしてOSiR3基を形成させる疎水化剤としては、トリメチルモノクロロシラン、ジメチルジクロロシランなどのアルキルハロゲンシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘブタメチルジシラザンなどのジ(テトラ、ヘキサまたはヘブタ)アルキルジシラザン、ジアルキルアミノトリメチルシランなどのジアルキルアミノトリアルキルシラン、トリメチルモノメトキシシランなどのトリアルキルモノアルコキシシラン、N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドなどのN,O-ビス(トリアルキルシリル)トリフロロアセトアミドなどのN,O-ビス(トリアルキルシリル)トリフロロアセトアミドなどのN,O-ビス(トリアルキルシリル)トリハロゲンアセトアミド、トリメチルシリルイミダゾールやブチルジメチルシリルイミダゾールなどのアルキルシリルイミダゾール、トリフェニルモノクロロシランやモノフェニルモノクロロジメチルシランやジフェニルモノメトキシシランやモノフェニルジメチルメトキシシランやジフェニルモノメトキシランなどのアリール化モノアルコキシアルキルシランなどがある。

[0016]

また、X基としてアルコキシ基を形成させる疎水化剤としては、ジアゾメタンやジアゾエタンなどのジアゾアルキレンがあり、X基としてOCOR基を形成させる疎水化剤としては、アセチルクロリド、プロピヨン酸クロリド、ブチル酸クロリド、X基としてOCONHR基を形成させる疎水化剤としては、メチルイソシアナート、エチルイソシアナート、プロピルイソシアナート、ブチルイソシアナートなどのアルキルイソシアナートがある。また、Xが水素である場合は水素ガス、シラン、ジシランや水素化リチウムアルミニウムなど、Xがフッ素である場合はフッ素ガス、フッ化キセノン、4フッ化珪素、モノ(ジ、トリまたはテトラ)フルオロメタンなどのフッ化アルカンが使用できる。

[0017]

空隙を有するダイヤモンド微粒子膜は、回路を描画した単結晶シリコン基板や導電膜や回路を描画したガラス基板に、その水分散液を塗布、乾燥して作成する。このダイヤモンド微粒子膜を、直ちに前記の本発明の疎水化剤で処理してもよいし、このダイヤモンド微粒子膜をヘキサクロロジシロキサン、1,3ジクロロテトラメチルジシロキサン、ジクロロジメチルシランなどで粒子間架橋強化した後、疎水化処理してもよい。疎水化処理方法としては、基板に塗布したダイヤモンド微粒子膜を疎水化剤溶液に浸漬する方法、疎水化剤溶液を前記膜の上に塗布する方法、前記膜の上に本発明の処理液を微粒子化して噴霧する方法、疎水化剤を単独または溶媒で希釈して加熱または常温で蒸気化して反応させる方法、水素やフッ素などガス状物質の場合はプラズマ雰囲気で反応させる方法などがある。

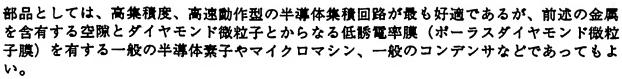
[0018]

本発明で用いるダイヤモンド微粒子の表面には、前述のようにスルホキシル基やカルボキシル基がある場合がある。この場合には、これらの基にカルシウム、ストロンチウム、バリウム、水銀、銀、鉛、ラジウムからなる群の少なくとも1種を結合させてもよい。これら金属を低誘電率膜に含有させる方法は、公知の方法でよい。即ち、空隙を有するダイヤモンド微粒子膜を形成した後、前記金属の水酸塩、塩酸塩、硝酸塩など水溶性塩を選んでこれを水に溶解し、この溶液を前記のダイヤモンド微粒子膜の空隙中に含浸させ、ダイヤモンド微粒子表面に結合しているカルボキシル基及び/又はスルホン酸基と結合させて不溶化させた後、水洗、乾燥する。あるいは、希薄な前記金属塩溶液をダイヤモンド微粒子分散液に添加する方法などがある。この金属塩処理と上記疎水化剤処理とともに行う場合は、どちらを先に行ってもよいが、前者を先行して行う方が処理しやすい。

前記金属塩処理と上記疎水化剤処理とを合わせると両方の効果が現われ、さらに絶縁抵抗、絶縁破壊電圧を向上させる事ができる。

[0019]

本発明は、前述のような低誘電率膜を一構成要素とする電子部品をも含む。ここで電子 出証特2004-3097282



[0020]

本発明で用いるダイヤモンド機粒子は、粒子径が1 nmから、1,000 nmの固体粒子で、純度は95%以上に精製されていることが好ましい。また、本発明の低誘電率膜の空隙率は、40%から80%であることが好ましい。40%以下になると、主としてダイヤモンド微粒子の粒子径分布が広い場合で、誘電率が3以上となり好ましくない。また、これが80%以上では機械的強度が得られず実用性に乏しい。

[0021]

本発明のダイヤモンド微粒子膜は、空隙を有しているため、当然、その表面は粗であるので緻密化を行うことが好ましい。そのためには、SOG(Spin on Glass)法、SG(Silicate Glass)膜法、BPSG(ホウ素燐SG)膜法、プラズマCVD法等公知の方法、あるいは5nm以下のダイヤモンド超微粒子分散液の塗布法などを用いることができる。

【発明の効果】

[0022]

本発明の疎水化処理したポーラスダイヤモンド微粒子膜は、従来のそれより絶縁抵抗が 100倍向上し、絶縁破壊電圧も2倍近く向上した。また、ポーラスダイヤモンド微粒子膜の最大の特徴である比誘電率も、処理前後で2.0から変わらないか、或いは1.9程度に低下し、低誘電率膜としての機能は十二分に維持している。また、スルホキシル基やカルボキシル基の上記金属塩処理と本発明の疏水化処理と合わせると、いっそうリーク電流の低下、絶縁破壊電圧の上昇を得ることができた。さらに、ダイヤモンドは伝熱性のよい材料として知られており、空隙をもたせても、従来のSOG膜にくらべて、伝熱性で劣る事はなかった。

【発明を実施するための最良の形態】

[0023]

以下に本発明の実施例を記すが、この実施例のみに本発明が限定されるものではない。

【実施例1】

[0024]

<コロイド液の調整> 石英製ビーカ中の純水中に、精製したダイヤモンド微粒子を5重量%、ポリエチレングリコール600を1重量%となるように投入し、超音波槽にそのビーカを浸して1時間かけて充分分散させて、灰色をした粘稠な分散液を得た。

くスピンコート工程>

よく洗浄した一辺が約20mm正方形状の親水化表面処理したシリコン基板をスピンコータのスピンドル上に置き、前記のコロイド液を流下して基板を1500rpmで回転させ遠心力で均一に塗布した。

<乾燥工程>

ダイヤモンド微粒子液を塗布したシリコン基板を風乾して膜形成させた後、300℃ホットプレート上に置き1時間乾燥した。

<膜構造強化処理>

このダイヤモンド微粒子膜付きシリコン基板を、密閉容器に入れてジクロロメタンに1%溶解したヘキサクロロジシロキサン(HCDS)の入った蒸気に常温で1時間さらして粒子間架橋させ、その後さらに300℃で1時間過熱処理した。

<疎水化処理>

次に、この膜付き基板を1%へキサメチルジシラザン(HMDS)/ジクロロメタン混合溶液の入った容器に入れて密閉し、その蒸気に常温で1時間さらして疎水化処理し、その後さらに300で1時間過熱処理した。

く電流ー電圧特性の測定>

大気中で水銀電極を膜上に置きシリコン基板との間に電圧をかけ、電圧、電流値、絶縁 破壊電圧を測定し、予め測定していた膜厚で割って電解強度を算出した。

[0025]

奥施例1で得た厚さ430nmの膜の電圧/電流特性を図1に示す。疎水化処理したポーラスダイヤモンド微粒子膜は、処理前の膜と比較して、絶縁破壊電圧は0.57MV/cmから1.03MV/cmに2倍近く向上した。絶縁抵抗を表すリーク電流は、電圧が0.01MV/cmでは $1\times10-7A/cm$ 2から $2\times10-9A/cm$ 2に低下し、0.23MV/cmでは $1\times10-5A/cm$ 2から $1\times10-7A/cm$ 2に100分の1に減少した。また、比勝電率は、処理の前後で変わらず2.0であった。図1中の破線で示すように、一般に、絶縁破壊電圧は1MV/cm以上が要求されるが、本発明はこの点を達成している。また、リーク電流は、10-6A/cm2以下であることが要求されるが、電圧0.4MV/cm以下ではこれを達成することができた。

【実施例2】

[0026]

実施例1における1%へキサメチルジシラザンに代えて、1%トリメチルモノクロロシラン/トルエン溶液のガスで処理した他は、同様な手順で実験した。膜厚は、530 nmであった。この結果、トリメチルモノクロロシラン処理することによって、絶縁破壊電圧は、 $1\,M\,V/c\,m$ 以上の1.1 $1\,M\,V/c\,m$ を達成し、リーク電流は、電圧が0.2 $M\,V/c\,m$ で1.1×10-7 $A/c\,m$ 2を達成した。

【産業上の利用可能性】

[0027]

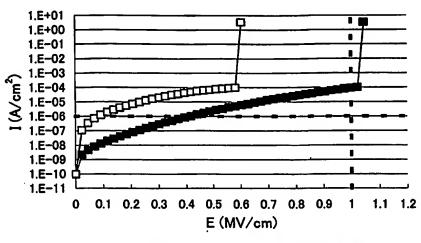
本発明では、耐熱性及び熱伝導性の高い無機低誘電率膜であるポーラスダイヤモンド微粒子膜を用いて、比誘電率2.0を実現した。また、絶縁破壊電圧も実用基準である1MV/cmを達成し、リーク電流値も実用電圧では10-7A/cm2から10-9A/cm2程度であった。これにより、多層配線半導体素子や半導体キャパシタばかりでなく、高性能コンデンサ、配線間絶縁体その他の高性能汎用電子部品の製造も可能となった。

【図面の簡単な説明】

[0028]

【図1】本発明のポーラスダイヤモンド微粒子膜の疎水化処理前後の電流-電圧特性を表すグラフである。

【書類名】図面【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】ポーラスダイヤモンド微粒子膜は、高耐熱性の低誘電率膜として知られ、また機械的強度や熱伝導性も高く、半導体集積回路素子の多層配線用絶緑膜として期待されているが、電流-電圧特性が不十分で実用化されていない。

【解決手段】ヘキサメチルジシラザンやトリメチルモノクロロシランなどの疎水化剤でポーラスダイヤモンド微粒子膜を処理すると、絶縁破壊電圧も実用基準である1MV/cm をクリアし、リーク電流も実用電圧の0.4MV/cm以下では実用基準の10-6A/cm2を達成した。

ページ: 1/E

特願2003-304153

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-304153

受付番号 50301423112

書類名 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成16年 3月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月28日

【特許出願人】 申請人

【識別番号】 591213232【住所又は居所】 広島県深安郡神辺町字道上1588番地の2

【氏名又は名称】 ローツェ株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【住所又は居所】 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

ページ:



【書類名】

【提出日】 【あて先】

【事件の表示】

【出願番号】

【承継人】

【識別番号】

【住所又は居所】 【氏名又は名称】

【代表者】

【提出物件の目録】

【物件名】

【援用の表示】

【物件名】

【援用の表示】

出願人名義変更届(一般承継)

平成年月日

特許庁長官 殿

特願2003-304153

503360115

埼玉県川口市本町四丁目1番8号 独立行政法人科学技術振興機構

沖村 憲樹

権利の承継を証明する書面 1

平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかか

る一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

登記簿謄本 1

平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかか

る一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-304153

受付番号 20400160081

書類名 出願人名義変更届 (一般承継)

担当官 神田 美恵 7397

作成日 平成16年 3月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 1月27日



特願2003-304153

出願人履歴情報

識別番号

[591213232]

1. 変更年月日

1996年11月27日

[変更理由]

住所変更

住 所

広島県深安郡神辺町字道上1588番地の2

氏 名

ローツェ株式会社



特願2003-304153

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1.998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 科学技術振興事業団



特願2003-304153

出願人履歴情報

識別番号

[503360115]

1. 変更年月日

2003年10月 1日

[変更理由]

新規登録

住 所 氏 名

埼玉県川口市本町4丁目1番8号 独立行政法人 科学技術振興機構

2. 変更年月日 [変更理由] 2004年 4月 1日

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 独立行政法人科学技術振興機構

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:	
BLACK BORDERS	
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES	
☐ FADED TEXT OR DRAWING	
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING	
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES	
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS	
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS	
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY	
Потиер.	

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.